

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月19日  
Date of Application:

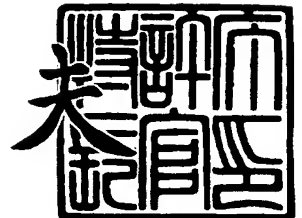
出願番号 特願2002-211360  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-211360]

出願人 三菱化学株式会社  
Applicant(s):

2004年 2月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3009376

【書類名】 特許願

【整理番号】 J08988

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 53/00  
A61K 7/06

【発明の名称】 毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料

【請求項の数】 9

【発明者】  
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内  
【氏名】 柴田 美奈子

【発明者】  
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内  
【氏名】 樋渡 智章

【特許出願人】  
【識別番号】 000005968  
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100103997  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 035035  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料

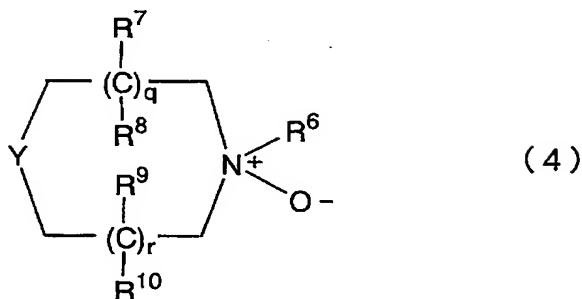
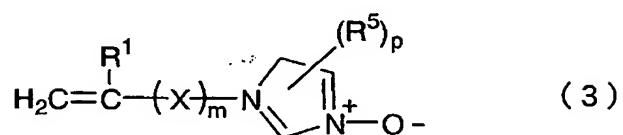
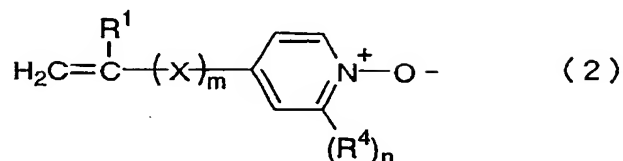
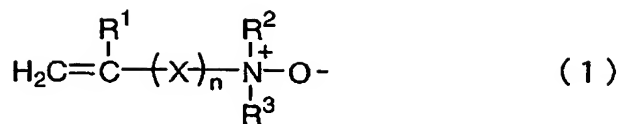
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 数平均分子量  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、且つ少なくとも 2 つのガラス転移点又は融点を有するブロック共重合体、及び (b) 重量平均分子量 5,000  $\sim$  1,000,000 のアミノキシド基含有重合体を、その両者の重合比率 ((a) / (b)) として 1/10  $\sim$  10/1 の割合で含有してなる毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項 2】 (a) ブロック共重合体が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基（四級アンモニウム塩基を含む）、ピリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシペタイン基からなる両イオン性基の群、ならびにアミノキシド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも 1 種の親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも 1 つ有する請求項 1 に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項 3】 (b) アミノキシド基含有重合体が、アミノキシド基含有不飽和単量体およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構成単位からなり、且つアミノキシド基含有不飽和単量体が、下記一般式 (1)  $\sim$  (4) で示される化合物である請求項 1 又は 2 に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

## 【化1】

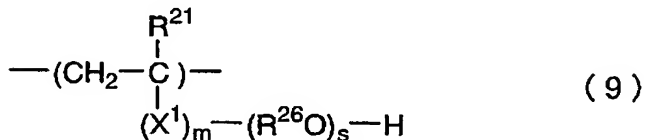
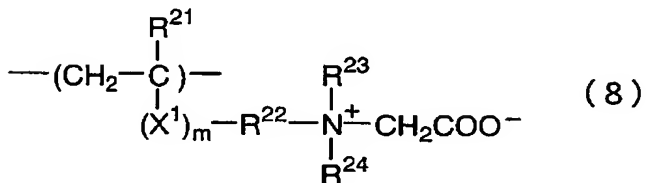
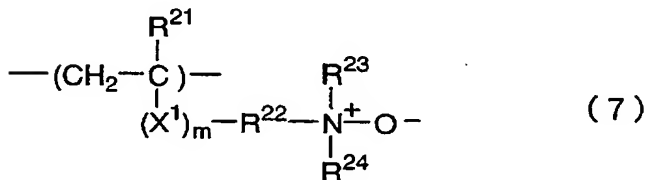
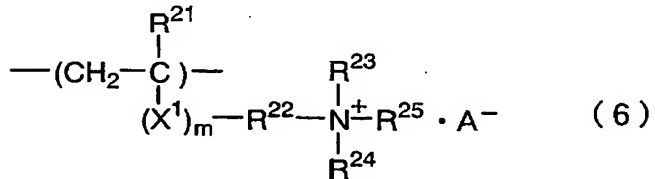


(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  は同一又は異なっているもよい炭素原子数 1～24 のアルキル基、アリール基又は炭素原子数 7～24 のアラルキル基を、 $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  は炭素原子数 1～24 のアルキル基または炭素原子数 6～24 のアリール基もしくはアラルキル基を、 $\text{X}$  は二価の結合基を、 $m$  は 0～1 の整数を、 $n$  は 0～4 の整数を、 $p$  は 0～3 の整数を、 $\text{Y}$  は  $-\text{C}(\text{R}^{1a})(\text{R}^{1b})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{1c})-$ 、 $-\text{S}-$  及び  $-\text{O}-$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の二価結合基を表す、但し  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{1b}$ 、及び  $\text{R}^{1c}$  の少なくとも一つは  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{X})_m-$  で表される二重結合含有基であり、その他の  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{1b}$ 、及び  $\text{R}^{1c}$  は水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基または炭素原子数 6～24 のアリール基もしくはアラルキル基を、 $q$  と  $r$  は同一又は異なる 1～10 の整数をそれぞれ示す。)

【請求項 4】 (a) ブロック共重合体が、下記一般式 (5)～(9) のいずれ

かで表される構成単位を含むブロックを少なくとも1つ有する請求項1～4のいずれか1項に記載の毛髪化粧品用重合体組成物。

【化2】



(式中、 $\text{R}^{21}$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^{22}$ および $\text{R}^{26}$ はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{25}$ はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアラルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 $\text{X}^1$ は $\text{---COO---}$ 、 $\text{---CONH---}$ 、 $\text{---O---}$ または $\text{---NH---}$ を表す。 $\text{A}^-$ はアニオンを表し、 $\text{M}$ は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。 $m$ は0または1を表し、 $s$ は1～50のいずれかの整数を表す。)

【請求項5】 (a) ブロック共重合体が、ジブロック共重合体、トリブロック

共重合体またはマルチブロック共重合体である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項 6】 (a) ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位を 10～90 重量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を 90～10 重量%含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項 7】 (b) 成分のアミノキシド基含有重合体が、アミノキシド基含有不飽和単量体由来の構成単位 15～90 重量%、およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構成単位 85～10 重量%を含む請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物を 0.1～10 重量%含有する毛髪化粧料。

【請求項 9】 噴霧用気体又は液体を更に含有する請求項 8 に記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロック共重合体とアミノキシド基含有重合体とを組み合わせる毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料に関する。本発明の組成物は、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性及び良好な風合いの仕上がり感を与えるので、ヘアスプレー、ヘアムース、ヘアセットローション、ヘアジェル等の用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】

頭髮を所望の形状で保持する方法として、皮膜形成性高分子化合物が水、低級アルコール或いはそれらの混合溶媒等に溶解された溶液を頭髮に塗布、乾燥することで整髪することが一般に行われている。このような皮膜形成高分子として、アミノキシド基含有重合体が提案され（特開平10-72323号公報）、優れた整髪性を有するものとして賞用されている。またこのアミノキシド基含有樹脂の特

徴を利用しつつ、更に改良を加えたものとして、これとアニオン、カチオン、ノニオン、または両性系樹脂とを組み合わせる毛髪化粧料組成物が、柔軟性、整髪性に優れた整髪料として提案されている（特開平10-87439号、特開平10-87442号、特開平10-87438号、特開平10-87443号各公報）。

### 【0003】

本発明は前記の諸発明を更に改良することを目的としてなされたものであって、アミノキシド基含有重合体を用いた従来の毛髪化粧料用重合体組成物の長を活かしつつ、優れた整髪性とともに樹脂の弾性による良好なセット保持力を有し、違和感のない自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物および毛髪化粧料を提供することを課題とする。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上述の目的に基づいてなされたものであって、アミノキシド基含有重合体を用いた毛髪化粧料用重合体組成物の長を活かしつつ、更に優れた整髪性とともに弾性を有する皮膜による良好なセット保持力を有し、違和感のない自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物および毛髪化粧料を提供することを課題とする。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アミノキシド基含有重合体と特定のブロック共重合体とを組み合わせることにより、優れた整髪性を有し、良好な弾力性、良好な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物が得られるとの知見を得、この知見に基づいてさらに検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

### 【0006】

即ち、本発明の要旨は、（a）数平均分子量  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、且つ少なくとも2つのガラス転移点又は融点を有するブロック共重合体、及び（b）重量平均分子量  $5,000 \sim 1,000,000$  のアミノキシド基含有重合体を、その両者の重合比率（（a）／（b））として  $1/10 \sim 10/1$  の割合

で含有してなる毛髪化粧料用重合体組成物、に存している。

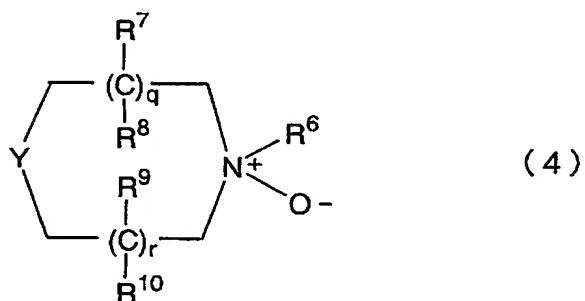
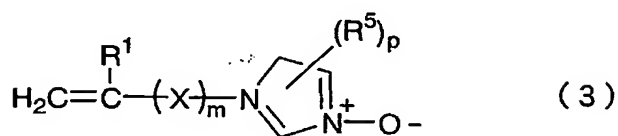
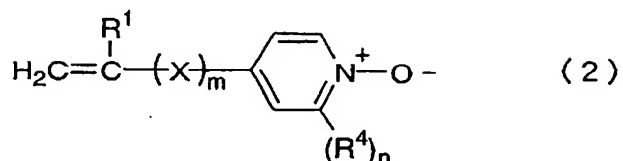
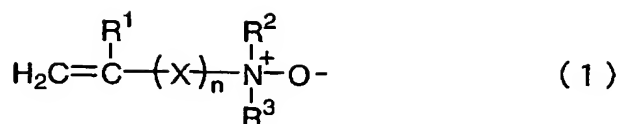
【0007】

本発明の他の要旨は、(a) ブロック共重合体が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基（四級アンモニウム塩基を含む）、ピリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシベタイン基からなる両イオン性基の群、ならびにアミノキシド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも1種の親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有する上記の毛髪化粧料用重合体組成物、及び(b) アミノキシド基含有重合体が、アミノキシド基含有不飽和単量体およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構成単位からなり、且つアミノキシド基含有不飽和単量体が、下記一般式(1)～(4)で示される化合物である上記の毛髪化粧料用重合体組成物、に存している。

【0008】



## 【化 3】



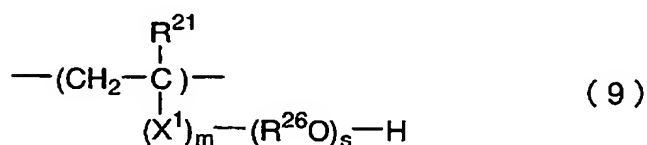
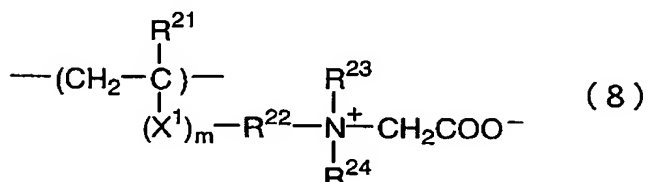
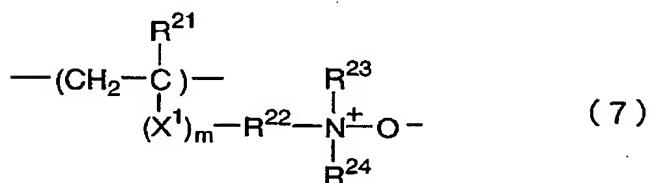
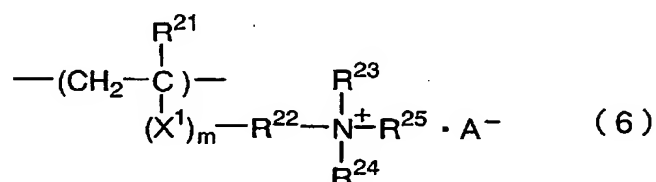
## 【0009】

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  は同一又は異なっているもよい炭素原子数 1～24 のアルキル基、アリール基又は炭素原子数 7～24 のアラルキル基を、 $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  は炭素原子数 1～24 のアルキル基または炭素原子数 6～24 のアリール基もしくはアラルキル基を、 $\text{X}$  は二価の結合基を、 $m$  は 0～1 の整数を、 $n$  は 0～4 の整数を、 $p$  は 0～3 の整数を、 $\text{Y}$  は  $-\text{C}(\text{R}^{1a})(\text{R}^{1b})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{1c})-$ 、 $-\text{S}-$  及び  $-\text{O}-$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の二価結合基を表す、但し  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{1b}$ 、及び  $\text{R}^{1c}$  の少なくとも一つは  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{X})_m-$  で表される二重結合含有基であり、その他の  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{1b}$ 、及び  $\text{R}^{1c}$  は水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基または炭素原子数 6～24 のアリール基もしくはアラルキル基を、 $q$  と  $r$  は同一又は異なる 1～10 の整数をそれぞれ示す。)

本発明の別の要旨は、(a) ブロック共重合体が、下記一般式(5)～(9)のいずれかで表される構成単位を含むブロックを少なくとも1つ有する上記の毛髪化粧料用重合体組成物に存している。

【0010】

【化4】



【0011】

(式中、 $\text{R}^{21}$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^{22}$ および $\text{R}^{26}$ はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{25}$ はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアラルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 $\text{X}^1$ は $\text{—COO—}$ 、 $\text{—CONH—}$ 、 $\text{—O—}$ または $\text{—NH—}$ を表す。 $\text{A}^-$ はアニオンを表し、 $\text{M}$ は水素原子、アルカ

リ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、sは1～50のいずれかの整数を表す。)

また、本発明のもう一つの要旨は、(a) ブロック共重合体が、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体である上記の毛髪化粧料用重合体組成物、及び(a) ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位を10～90重量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を90～10重量%含む上記の毛髪化粧料用重合体組成物、にも存している。

#### 【0012】

本発明の別のもう一つの要旨は、(b) 成分のアミノキシド基含有重合体が、アミノキシド基含有不飽和単量体由来の構成単位15～90重量%、およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の構成単位85～10重量%を含む上記の毛髪化粧料用重合体組成物にも存している。

更に、本発明のまたもう一つの要旨は、上述の毛髪化粧料用重合体組成物を0.1～10重量%含有する毛髪化粧料、及び噴霧用気体又は液体を更に含有する該毛髪化粧料に存している。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物は、(a) ブロック共重合体及び(b) アミノキシド基含有重合体を含有するものである。

以下、本発明をI. ブロック共重合体(全体的な特性、ブロックの性能・構成単位、製造方法)とII. アミノキシド基含有重合体(全体的な特性、構成単位)、III. 毛髪化粧料用重合体組成物、及びIV. 毛髪化粧料に分けて詳細に説明する。

#### 【0014】

##### I. ブロック共重合体

##### (1) ブロック共重合体の全体的な特性

本発明に用いられる(a) ブロック共重合体は、数平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも2つのガラス転移点又は融点を有するものであ

る。

#### 【0015】

数平均分子量は  $5.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$  であるのが好ましい。数平均分子量が  $1 \times 10^3$  未満では皮膜形成能力が低下する傾向がある。一方、数平均分子量が  $1 \times 10^6$  より大きいと粘度が過度に高くなる傾向があるが、前記範囲内であると、毛髪化粧料に用いた場合に、他の成分との配合が容易である。なお、この数平均分子量は、常法によってゲルパーミエーションクロマトグラフィによって測定できる。

#### 【0016】

前記ブロック共重合体は、2以上のガラス転移点または融点を有する。2つのガラス転移点のうち、高温側のものとしては、 $25^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $40^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく、 $50^\circ\text{C}$ 以上が更に好ましい。2つのガラス転移点のうち、低温側のものとしては、 $25^\circ\text{C}$ 未満が好ましく、 $0^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 $-20^\circ\text{C}$ 以下が更に好ましい。融点はいずれも室温付近あるいはそれ以上であるのが好ましい。

#### 【0017】

前記ブロック共重合体は、各ブロックに由来するガラス転移点または融点を有しているのが好ましい。即ち、前記ブロック共重合体の1つのブロックを構成しているモノマーからなるホモポリマーのガラス転移点または融点とほぼ等しいガラス転移点または融点を有しているのが好ましい。例えば、A-B型ブロック共重合体では、2つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、AおよびBのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点とほぼ等しいことが好ましい。また、A-B-C型ブロック共重合体では、3つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、A、BおよびCのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点とほぼ等しいことが好ましい。

#### 【0018】

なお、本明細書において「ほぼ等しい」とは完全に同一である場合および測定誤差の許容範囲で同一である場合以外に、両者の差が $10^\circ\text{C}$ 以下の範囲内である

場合も含まれる。

前記ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) については、特に制限はないが、2.5 以下であるのが好ましく、2.0 以下であるのがより好ましく、1.8 以下であるのが更に好ましい。 $M_w/M_n$  が 2.5 を超えるとブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。後述する制御ラジカル重合法を利用することによって、 $M_w/M_n$  が小さい、均一なブロック共重合体が得られる。

#### 【0019】

ブロック共重合体の全体構造は、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体のいずれの態様であってもよい。例えば、前記ブロック共重合体がハードブロック A (高  $T_g$  のブロック) とソフトブロック B (低  $T_g$  のブロック) とを有する場合、A-B 型のジブロック共重合体、A-B-A 型のトリブロック共重合体、B-A-B 型のトリブロック共重合体、(A-B) $_n$  型のマルチブロック共重合体等が挙げられる。これらの中でも、樹脂にゴム弾性を付与するには A-B-A 型のトリブロック共重合体、(A-B) $_n$  型のマルチブロック共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

#### 【0020】

ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体または分岐状 (星状) ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、必要とされる特性に応じて使い分ければよい。

ブロック共重合体は、水および／またはアルコールに分散可能もしくは溶解可能であるのが好ましい。ブロック共重合体の水溶性 (もしくはアルコール可溶性) は、該ブロック共重合体 1 重量部と脱イオン水 (もしくは脱イオン水／エタノール (50/50) 混合溶液) 99 重量部とを 60℃、2 時間加熱攪拌し、冷却後 1 日室温に放置した後、得られた溶液が沈殿を形成することなく均一であり、655 nm における光透過率が 70% 以上であることにより確認できる。また、「分散可能」とは、水および／または水-エタノール混合液中に前記共重合体の微粒子が沈殿せずに分散し、乳濁液状もしくはラテックス状になることを意味する。

## (2) ブロック重合体の各ブロックの性能・構成単位

前記ブロック共重合体が親水性基を有するブロックを少なくとも一つ有していると、例えば毛髪用シャンプーとして用いた場合、洗髪により容易に除去可能な洗髪性に優れた化粧料となり、また種々の形態の化粧料に配合可能となるので好ましい。

### 【0021】

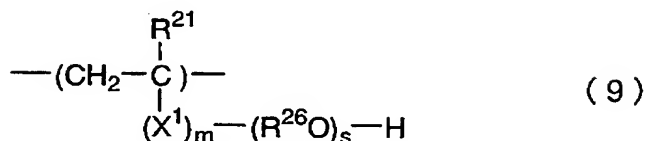
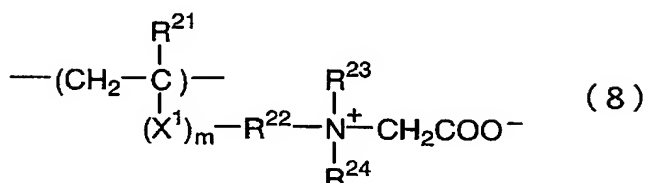
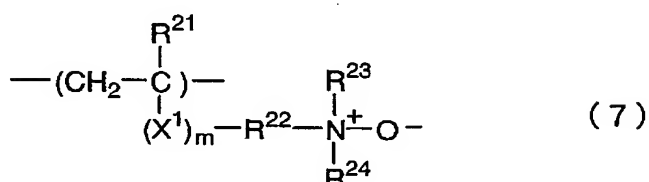
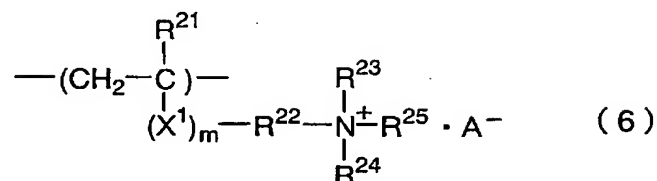
親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、両イオン性基および分極性基のいずれであってもよい。アニオン性基としては、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩等；カチオン性基としては、アミノ基（四級アンモニウム基を含む）、ピリジル基およびこれらの塩等；ノニオン性基としては、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基等；および両イオン性基としては、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、ホスホベタイン基等；および分極性基としてはアミノオキシド基等；が挙げられる。これらの親水性基は、親水性基を有するモノマーを重合することによって、または共重合体を製造した後、該共重合体に加水分解処理などの後処理を施すことによって、ブロック共重合体中に導入することができる。

### 【0022】

なお、本明細書において分極性基とは、明確なイオン性基ではなく、イオン性と共有結合性とを併せ持ちつつ、電子分布に偏りがあるような基をいう。親水性基を有する構成単位としては、下記一般式（5）～（9）のいずれかで表される構成単位が好ましい。

### 【0023】

## 【化5】



## 【0024】

式中、 $\text{R}^{21}$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^{22}$ および $\text{R}^{26}$ はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{25}$ はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアラルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 $\text{X}^1$ は $\text{---COO---}$ 、 $\text{---CONH---}$ 、 $\text{---O---}$ または $\text{---NH---}$ を表す。 $\text{A}^-$ はアニオンを表し、 $\text{M}$ は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。 $m$ は0または1を表し、 $s$ は1～50のいずれかの整数を表す。

## 【0025】

なお、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{25}$ がそれぞれ表す炭素原子数1～24のアルキル基

には、直鎖状、分岐鎖状および環状のアルキル基のいずれも含まれる。これらの記号でそれぞれ示されるアラルキル基のアルキル基部分、およびアルキルアリアル基のアルキル基部分についても同様である。

A-で表されるアニオンとしては、酸のアニオン性基が挙げられ、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、カルボキシレートイオン等が挙げられる。Mで表されるアルカリ金属イオンとしては、 $\text{Na}^+$ および $\text{K}^+$ が挙げられる。また、Mで表されるアンモニウムイオンにはアンモニアから誘導される $\text{NH}_4^+$ の他、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、ピリジン等の揮発性アミン；モノー、ジーもしくはトリエタノールアミン、モノー、ジーもしくはトリイソパノールアミン、アミノエチルプロパノール、アミノエチルプロパンジオール、リジン等の非揮発性アミン；等のアミン類から誘導されるアルキルアンモニウムイオンも含まれる。

#### 【0026】

前記一般式(5)～(9)のいずれかで表される構成単位を含むブロックは、それぞれの構成単位に対応する二重結合含有化合物をモノマーとして用いて重合することによって製造できる。また、前記一般式(5)～(9)で表される構成単位に対応する化合物をモノマーとして用いない場合であっても、他のモノマーを用いて重合した後、生成したブロックを加水分解等の後処理を施すことによって製造できる。例えば、前記一般式(1)で表される構成単位からなるブロックを有するブロック共重合体は、(メタ)アクリル酸エステルを共重合モノマーとして用い、該モノマーからなるブロックを有する共重合体を合成した後、該ブロックを加水分解することによって、製造することもできる。前記ブロック共重合体は、前記一般式(5)～(9)のいずれかで表される構成単位からなるブロックを2種以上有するブロック共重合体であってもよい。

#### 【0027】

更に、このブロック共重合体は、上述の親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有するとともに、エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有するのがより好ましい。



上記のような、一般式(5)～(9)で表される単位を形成可能な化合物、及びエチレン性不飽和結合を有する化合物の例を挙げる。

【0028】

ノニオン性の単量体の例として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；

ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不飽和化合物；無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸無水物；マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-ステアシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物；

ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N-ポリアルキレンオキシ（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリルアミドと炭素原子数2～4のアルキレンオキシドとから誘導されるモノマー；N-ビニルピロリドン、N-（メタ）アクリロイルモルフォリン、アクリルアミド等の親水性ノニオン性モノマー；などが挙げられる。

#### 【0029】

なお、本明細書において「（メタ）アクリル」等の表記は「アクリル又はメタクリル」等を意味する。

アニオン性の単量体の例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸化合物；不飽和多塩基酸無水物（例えば無水コハク酸、無水フタル酸等）と、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）との部分エステル化合物；スチレンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基を有する化合物；アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート等のリン酸基を有する化合物；等が挙げられる。これらのアニオン性不飽和単量体は、酸のままもしくは部分中和または完全中和して使用することが

でき、または酸のまま共重合に供してから部分中和または完全中和することもできる。中和に使用する塩基性化合物としては例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジー、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアミン化合物がある。

#### 【0030】

カチオン性単量体の例として、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等を、カチオン化剤（例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N-（3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）-N，N，N-トリメチルアンモニウムクロリド等の第3級アミン鉍酸塩のエピクロルヒドリン付加物、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸等）でカチオン化したカチオン性単量体が挙げられる。

#### 【0031】

両イオン性単量体の具体例としては、前述のカチオン性単量体前駆体の具体例に、ハロ酢酸ナトリウムもしくはカリウム等の変性化剤を作用させることによって得られる化合物が挙げられる。

また、分極性単量体の具体例としては、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピル（

メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等のアミノオキシド化物; 等が挙げられる。

#### 【0032】

これらの単量体は単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせ用いられる。

これらの中でも、工業的に入手しやすい点で、(メタ) アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物を用いるのが好ましい。

前記ブロック共重合体の好ましい態様として、エチレン性不飽和カルボン酸単位からなるブロックと、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位からなるブロックとを各々少なくとも1種含むブロック共重合体が挙げられる。

#### 【0033】

エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、高T<sub>g</sub>を有し且つ親水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸やメタクリル酸由来の単位が好ましい。一方、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位としては、低T<sub>g</sub>で且つ疎水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル由来の単位が好ましい。

#### 【0034】

ブロック共重合体を構成するエチレン性不飽和カルボン酸ブロックとエチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックとの組成比は、前者が10～90重量%、後者が90～10重量%であるのが好ましく、より好ましくは前者が15～80重量%、後者が80～15重量%であり、さらに好ましいのは前者が20～50重量%、後者が80～50重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸ブロックの割合が10重量%より少ないと、ブロック共重合体が水に対して不溶性になる傾向があり、エチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックの割合が10重量%より少ないと皮膜形成性が悪くなる傾向があり、樹脂の弾性が著しく低下することになりやすい。

#### 【0035】

なお、本明細書において「化合物由来の構成単位」とは、該化合物をモノマーとして重合を行った結果形成された構成単位のみならず、前述したように、加水分解等の後処理を施した結果生成した、構造上該化合物に由来する構成単位も含まれる。

### (3) ブロック共重合体の製造方法

(a) ブロック共重合体の製造方法については、特に制限されないが、例えば次の①～④の方法が挙げられる。中でも②の制御ラジカル重合の一種であるリビングラジカル重合を利用すると、製造されるブロック共重合体の分子量および構造を容易に制御できるので好ましい。

#### 【0036】

- ① リビングアニオン又はリビングカチオン重合
- ② 制御ラジカル重合
- ③ 懸濁重合
- ④ 高分子開始剤や連鎖移動剤を用いる方法

リビングラジカル重合とは、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合をいう。リビング重合とは狭義には、末端が常に活性を持ち続ける重合のことをいうが、一般的には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる意味で用いられ、本明細書でも後者の意味で用いている。

#### 【0037】

リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポリフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994、116、7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules、1994、27、7228)、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などが挙げられる。本発明においてはいずれの方法により前記ブロック共重合体を製造してもよいが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合を利用するのが好ましい。

## 【0038】

前記ブロック重合体を製造する方法としては特に限定されないが、ハロゲン化銅を触媒とし、アミン配位子を用いた単量体の逐次添加による制御ラジカル重合により製造すると、製造されるブロック重合体の分子量制御が容易になるので好ましい。

重合により得られたブロック共重合体は、本発明の毛髪化粧料用重合体組成物に、そのまま用いてもよいし、もしくは加水分解等の後処理を施した後に用いてもよい。後処理による変性率をコントロールすることにより、得られるブロック共重合体の水溶性、皮膜形成能等の諸特性を、用途に応じた所望の範囲とすることができる。

## 【0039】

ここで用いることができる後処理としては、加水分解処理、四級化処理、アミノオキシド化処理等が挙げられる。例えば、加水分解処理によって、(メタ)アクリル酸エステル等からなるブロックから、親水性基であるカルボン酸基を有する(メタ)アクリル酸等由来のブロック(例えば、前記一般式(1)で表される構成単位を有するブロック)を形成することができる。エステルの加水分解処理は、塩酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒または水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒を用いて行うことができる。加水分解率は触媒量および反応時間により制御可能である。加水分解後、生成したカルボン酸を部分的にまたは完全に中和してから使用することもできる。中和には、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物；アンモニア水、モノ、ジ、トリエタノールアミン、トリメチルアミンなどのアミン化合物；などの塩基が用いられる。

## II. アミノオキシド基含有重合体

## (1) アミノオキシド基含有重合体の全体的な特性

本発明では、(a) ブロック共重合体とともに、(b) アミノオキシド基含有重合体を使用する。

## 【0040】

このような(b) アミノオキシド基含有重合体は、(i) アミノオキシド基含有不飽和単量体からなる重合体の構造を有するものであり、更に、これと(ii)

疎水性単量体との共重合体の構造を有するものが好ましい。

このような共重合体の組成比は (i) アミノキシド基含有単量体 15～90 重量%、及び (ii) 疎水性単量体単位 85～10 重量%からなるものが好ましい。(i) が 15 重量%未満であると得られる共重合体の水溶性が低下し、洗髪の際に洗浄除去が困難となる等の問題が起こりやすい、一方 90 重量%を越えるとべたつき感を呈することがある。

#### 【0041】

なお、(ii) 疎水性単量体としてはエチレン性不飽和カルボン酸エステルが好ましい。

また、その重量平均分子量は 5,000～1,000,000 であるのが好ましく、10,000～500,000 であるのがより好ましく、20,000～300,000 であるのがさらに好ましい。

#### 【0042】

なお、(b) アミノキシド基含有重合体を得るためには、例えば、下記①～④の何れかの方法により製造することができる。中でも②の方法が好ましい。本明細書では、このいずれの方法によって得たものについても、まとめて「アミノキシド基含有不飽和単量体からなる重合体の構造を有する」として扱っている。

#### 【0043】

①窒素含有単量体をオキシド化して得られたアミノキシド基含有単量体 (i) を重合させる方法。

②窒素含有単量体を重合した後、窒素含有基をオキシド化する方法。

③反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及びアミノキシド基を併せ持つ物質を反応させる方法。

#### 【0044】

④反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及び窒素含有基を併せ持つ物質を反応させ、次に窒素含有基をオキシド化する方法。

このようなアミノキシド基を含有する重合体の具体例としては、ダイヤフォ

ーマー Z-711、Z-712、Z-731（以上、三菱化学社製）等のジメチルアミノエチルメタクリレート／メタクリル酸アルキルエステル共重合体のアミノキシド変性物であるメタクリル系アミノキシド基含有重合体を挙げることができる。（特開平 1 0 - 7 2 3 2 3 号公報参照）

（2）アミノキシド基含有重合体の構成単位

アミノキシド基含有重合体は、上述の通り、（i）アミノキシド基含有不飽和単量体からなる重合体の構造を有するもの、好ましくは（i）アミノキシド基含有不飽和単量体、及び（ii）疎水性単量体好ましくはエチレン性不飽和カルボン酸エステルからなる共重合体の構造を有するものである。

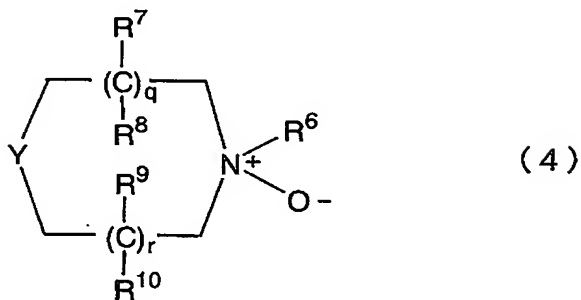
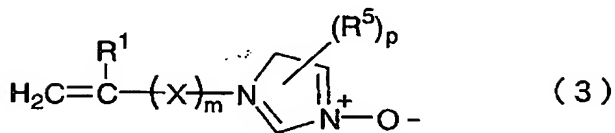
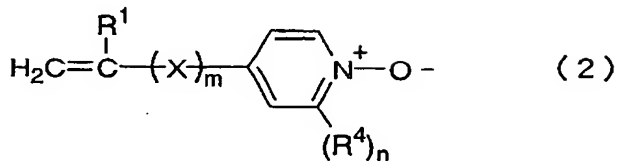
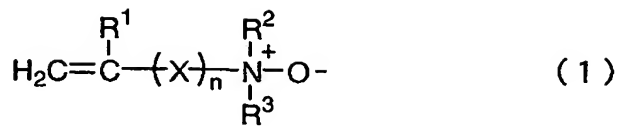
【0 0 4 5】

（i）アミノキシド基含有単量体としては、例えば一般式（1）～（4）で示される単量体が挙げられる。

【0 0 4 6】



## 【化 6】



## 【0047】

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  は同一又は異なっているもよい炭素原子数 1～24 のアルキル基、アリール基又は炭素原子数 7～24 のアラルキル基を、 $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  は炭素原子数 1～24 のアルキル基または炭素原子数 6～24 のアリール基もしくはアラルキル基を、 $\text{X}$  は二価の結合基を、 $m$  は 0～1 の整数を、 $n$  は 0～4 の整数を、 $p$  は 0～3 の整数を、 $\text{Y}$  は  $-\text{C}(\text{R}^{1a})(\text{R}^{1b})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{1c})-$ 、 $-\text{S}-$  及び  $-\text{O}-$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の二価結合基を表す、但し  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{1b}$ 、及び  $\text{R}^{1c}$  の少なくとも一つは  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{X})_m-$  で表される二重結合含有基であり、その他の  $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{1b}$ 、及び  $\text{R}^{1c}$  は水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基または炭素原子数 6～24 のアリール基もしくはアラルキル基を、 $q$  と  $r$  は同一又は異なる 1～10 の整数をそれぞれ示す。

## 【0048】

一般式(1)で示される単量体としては、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、(以下、N，N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートと略記する)、N，N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等のアミノオキシド化物、或いは、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水クロトン酸等の不飽和基含有酸無水物と、これら酸無水基との反応性基及び第三級アミノ基を同時に持つN，N-ジメチル-1，3-プロパンアミン、N，N-ジメチル-p-フェニレンジアミン等との反応物、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体と、これらエポキシ基との反応性基及び第三級アミノ基を同時に持つN，N-ジメチル-1，3-プロパンアミン、N，N-ジメチル-p-フェニレンジアミン等の化合物との反応物、等のアミノオキシド化物が例示される。また、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体とヒドロキシエチル-N，N-ジメチルアミノオキシドの様にエポキシ基と反応活性な基を含有したアミノオキシド含有物との生成物、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基含有単量体とヒドロキシエチル-N，N-ジメチルアミノオキシド等のイソシアネート基と反応活性な基を含有したアミノオキシド含有物との生成物が例示される。

## 【0049】

一般式(2)で示される単量体には2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-5-ビニルピリジン、6-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-4-ビニルピリジン、3-メチル-4-ビニルピリジン、2

ーラウリル-5-ビニルピリジン、2-ラウリル-4-ビニルピリジン、2-(  
t-ブチル)-5-ビニルピリジン、2-(t-ブチル)-4-ビニルピリジン  
、等のアルキル、アリアル、アルキルアリアル基の付加物等のアミノキシド化  
物が例示される。

#### 【0050】

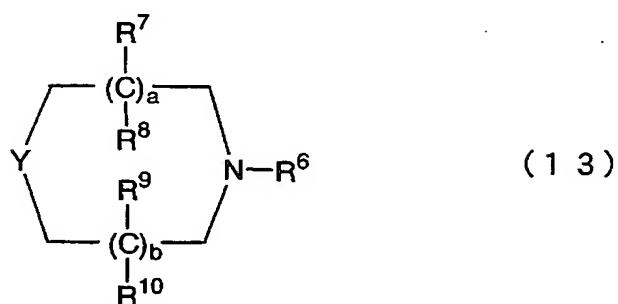
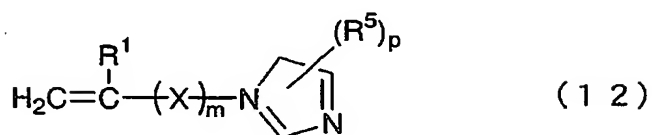
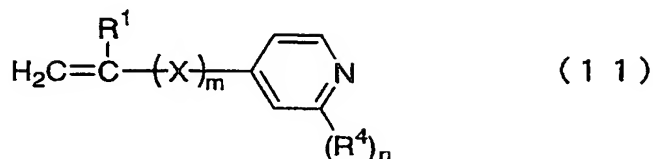
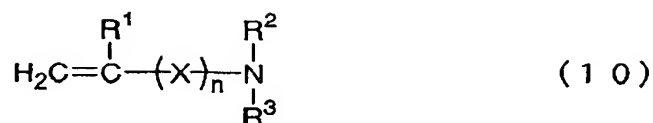
一般式(3)で示される単量体には1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-  
ビニルイミダゾール、4-メチル-1-ビニルイミダゾール、5-メチル-1-  
ビニルイミダゾール、2-ラウリル-1-ビニルイミダゾール、4-(t-ブ  
チル)-1-ビニルイミダゾール等のアミノキシド化物が例示される。一般式  
(4)で示される単量体には4-ビニルモルホリン、2-メチル-4-ビニルモ  
ルホリン、4-アリアルモルホリン、1-ビニルピペリジン、4-メチル-4-  
ビニルピペリジン、2-ラウリル-1-ビニルピペラジン、4-メチルピペラジ  
ノエチルメタクリレート、等のアミノキシド化物が例示される。これらの中  
でも、一般式(1)で示される単量体が最も好ましく、特に(メタ)アクリロイル  
オキシアルキレン化合物であって、 $R^2$  と  $R^3$  が炭素原子数1～4のアルキル  
基であるものが最も好ましい。

#### 【0051】

上記の①～④の方法により、(i)アミノキシド含有単量体またはこれに由  
来する構造を与えることができる、窒素含有単量体としては、次式(10)～(13)の単量体を挙げる  
ことができる。

#### 【0052】

## 【化 7】



## 【0053】

(式中の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $X$ 、 $Y$  の定義は、前記式 (1) ~ (4) におけるものと同じである)

アミノキシド基含有単量体は、その 30 重量%以下を他の (iii) 親水性単量体に置き換えてもよい。

このような親水性単量体としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、又は同一分子中にアニオン及びカチオン両イオン性を有する両性の単量体が挙げられる。

## 【0054】

このうちノニオン性単量体の具体例としては、(メタ) アクリロニトリル、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -ビニルピロリドン、 $N$ -ビニルホルムアミド、 $N$ -ビニルアセトアミド、 $N$ -(メタ) アクリロイ

ルモルフォリン；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N-ポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリルアミドと炭素原子数2～4のアルキレンオキシドとから誘導される単量体及び（メタ）アクリルアミド等の親水性モノマーが例示される。

### III. 毛髪化粧料用重合体組成物

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物において、（a）ブロック共重合体と（b）特定のアミノオキシド基含有重合体との重量比（（a）／（b））は、1／10～10／1であり、好ましくは1／5～10／1である。

#### 【0055】

（a）／（b）の比が1／10未満であると、整髪効果が不十分で所望の髪の形状を維持することができず、また高湿下で毛髪の弾力性が不足する。一方、この比が10／1を超えると、化粧料を毛髪に適用する際のスリップ性が不足しきしみ感が発生する等の問題がある。

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物は、（a）成分と（b）成分を合わせて、組成物全量の0.1～10重量％となるように含有されているのが好ましく、0.5～8重量％であるのがより好ましい。合計量が0.1重量％未満では整髪力が不十分となりやすく、10重量％を超えるとごわつき感が増し感触を悪化させることがある。

### IV. 毛髪化粧料

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物から、これと通常の化粧料に用いられる成分、例えば、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボガド油、ホホバ油、マカデミアンナッツ油、オリーブ油等のグリセリド；ミツロウ、ラノリン等のロウ類；流動パラフィン、固形パラフィン、イソパラフィン、スクワラン等の炭化水素類；セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアシルアルコール、イソステアシルアルコール、ラウリルアルコール、2-オクチルドデカノール等の直鎖及び分岐鎖高級アルコール類；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピ

レングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル等の高級アルコールの酸化エチレン及び／又は酸化プロピレン付加物類；ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル等のエステル類；オレイン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド等のアミド類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等のシリコーン誘導体；ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のノニオン界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩等のアニオン界面活性剤；ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウリルジメチルカルボキシベタイン等の両性界面活性剤；コラーゲン加水分解物、ケラチン加水分解物、ポリアミノ酸等の蛋白誘導体、アミノ酸誘導体類；植物抽出物、生薬、ビタミン類、オキシベンゼン等の紫外線吸収剤、EDTA-Na等のキレート剤、パラベン等の防腐剤、酸化防止剤、色素、顔料、香料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合して、その用途に応じた毛髪化粧料を得ることができる。

#### 【0056】

本発明の毛髪化粧料の用途や形態は特に限定されず、例えば、エアゾールヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、フォーム状ヘアスプレー、ヘアミスト、セットローション、ヘアジェル、ヘアクリーム、ヘアオイルとして使用することができる。

本発明の毛髪化粧料は、上記（a）成分及び（b）成分を含む各成分を、水及び／又はエタノール、イソプロパノール等のアルコール類の溶媒に、常法に従い溶解、又は分散させることにより製造することができる。

#### 【0057】

また、例えば噴霧用の気体または液体として、トリクロルモノフルオロメタン、ジクロルジフルオロメタン等のクロルフルオロアルカン；アルカン類よりなる

液化石油ガス；ジメチルエーテル；二酸化炭素ガス、窒素ガス等の圧縮ガス等、又はこれらの混合ガスを使用し、常法に従いエアゾール剤型とすることもできる。

#### 【0058】

##### 【実施例】

以下、製造例、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その発明の要旨を越えない限りこれらの製造例、実施例により限定されるものではない。なお、製造例及び実施例中の部及び％は、特に規定する場合を除き重量基準で表わしたものである。

##### (1) ブロック共重合体の製造

【製造例1】（アクリル酸－2－エチルヘキシル－アクリル酸－*t*－ブチル系ブロック共重合体の製造）

反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅（I）を165mg入れて、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、250rpmで攪拌しながら、ジメチル－2，6－ジブromoヘプタンジオエート692mg、アクリル酸－2－エチルヘキシル184g、ペンタメチルジエチレントリアミン398mgおよびジメチルホルムアミド88gの混合液を反応容器内に加えた。3時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し、反応を停止させた。テトラヒドロフランと水との混合溶液を加え、ポリマー層と触媒層に層分離させて、臭化銅を除去後、ポリマー層を大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈させ、溶媒を濾過により除いた。アクリル酸－2－エチルヘキシルの転化率は50％であった。得られたポリマー（以下、「ポリアクリル酸－2－エチルヘキシル高分子開始剤」という場合がある）は、重量平均分子量（ $M_w$ ）が33,000、数平均分子量（ $M_n$ ）が24,000、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が1.38であった。

#### 【0059】

別の反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅（I）を28.6mg、臭化銅（II）を9.33mg入れて、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、250rpmで攪拌しながら、得

られたポリアクリル酸-2-エチルヘキシル高分子開始剤 48 g、アクリル酸-  
t-ブチル 128 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 79.7 mg およびジ  
メチルホルムアミド 53 g の混合液を加えた。2 時間攪拌後、反応容器を氷浴に  
て急冷し、反応を停止させた。系内にテトラヒドロフランと水との混合溶液を加  
え、ポリマー相と触媒相に相分離させて、ポリマー層をケイ酸アルミニウム（協  
和化学社製、「キョーワード 700 SN」）を充填したカラムに通して、臭化銅  
を完全に除去した後、大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈殿させ、溶媒  
を濾過により除いた。

#### 【0060】

得られた共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 56,000、数平均分子量 ( $M_n$ ) は 39,800、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.41 であった。

$M_n$  値より算出した共重合体中のアクリル酸-2-エチルヘキシルとアクリル  
酸-t-ブチルの重量分率は、それぞれ 60 重量% と 40 重量% であった。また、 $^1H$ -NMR により、共重合体中のアクリル酸-2-エチルヘキシル（以下「  
2EHA」）と略記することがある）とアクリル酸-t-ブチル（以下「t-BA」  
）と略記することがある）の重量分率を確認した。得られたブロック共重合体は、  
ポリ(t-BA)/ポリ(2EHA)/ポリ(t-BA) の構成のトリブロッ  
ク共重合体であった。

#### 【0061】

上で得られたアクリル酸-2-エチルヘキシルとアクリル酸-t-ブチルとの  
トリブロック共重合体 21 g を、1,4-ジオキサン 480 mL に溶解させた。  
ここに 6 mol/L の塩酸を 33 mL 加えた後、120℃ のオイルバスにて 6 時  
間加熱還流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈殿  
させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを多量の水にて洗浄した後、  
減圧乾燥して、ブロック共重合体 P-1 を得た。

#### 【0062】

ブロック共重合体 P-1 の加水分解率を、0.1 mol/L の水酸化カリウム  
水溶液を用いた中和滴定により確認したところ、加水分解率は 61% であった。  
また、下記の方法で測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、アクリル酸-2-エチ



ルヘキシルブロックに由来する $-50^{\circ}\text{C}$ と、アクリル酸-*t*-ブチルブロックに由来する $43^{\circ}\text{C}$ と、アクリル酸に由来する $107^{\circ}\text{C}$ であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの $T_g$ 値とほぼ一致していた。

〔製造例 2〕（アクリル酸-2-エチルヘキシル-アクリル酸-*t*-ブチル系ブロック共重合体の製造）

上記製造例 1 と同様にしてポリアクリル酸-2-エチルヘキシル高分子開始剤を製造した。但し、用いた臭化銅 (I) の量を  $173\text{ mg}$ 、ジメチル-2, 6-ジブromoヘプタンジオエートの量を  $697\text{ mg}$ 、アクリル酸-2-エチルヘキシル  $184\text{ g}$ 、ペンタメチルジエチレントリアミンの量を  $419\text{ mg}$  に各々変更し、攪拌時間も 2 時間とした。アクリル酸-2-エチルヘキシルの転化率は  $50\%$  であった。得られたポリアクリル酸-2-エチルヘキシル高分子開始剤の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $22,600$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $12,000$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は  $1.87$  であった。

#### 【0063】

反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅 (I)  $717\text{ mg}$  および臭化銅 (II)  $58.3\text{ mg}$  を加え、 $80^{\circ}\text{C}$  に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、 $250\text{ rpm}$  で攪拌しながら、得られたポリアクリル酸-2-エチルヘキシル高分子開始剤  $30\text{ g}$ 、アクリル酸-*t*-ブチル  $151\text{ g}$ 、ペンタメチルジエチレントリアミン  $1\text{ g}$  およびジメチルホルムアミド  $66\text{ g}$  の混合液を加えた。3 時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し反応を停止させた。その後は、例 1 と同様の操作で共重合体を得た。この共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $45,000$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $25,400$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は  $1.77$  であった。 $M_n$  値より算出した共重合体中のアクリル酸-2-エチルヘキシルとアクリル酸-*t*-ブチルの重量分率は、それぞれ  $47\%$  と  $53\%$  であった。また、 $^1\text{H-NMR}$  により、共重合体中のアクリル酸-2-エチルヘキシルとアクリル酸-*t*-ブチルの重量分率を確認した。得られた共重合体は、トリブロック共重合体であった。

#### 【0064】

例 2 で得られたアクリル酸-2-エチルヘキシルとアクリル酸-*t*-ブチルと

のトリブロック共重合体 18 g を、1, 4-ジオキサン 500 mL に溶解した。6 mol/L の塩酸を 36 mL 加えた後、120℃ のオイルバスにて 20 時間加熱還流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈殿させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを大量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体 P-2 を得た。

#### 【0065】

ブロック共重合体 P-2 の加水分解率を、0.1 mol/L の水酸化カリウム水溶液を用いた中和滴定により確認したところ、加水分解率は 50 % であった。また、以下に示す方法で測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、アクリル酸-2-エチルヘキシルブロックに由来する -50℃ と、アクリル酸-t-ブチルブロックに由来する 43℃ と、アクリル酸に由来する 107℃ であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

#### 【0066】

分子量および分子量分布は、テトラヒドロフランを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 測定を行い、ポリスチレン換算値として求めた。

また、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、JIS K7121 に従い、DSC (示差走査熱量測定) を用い、20℃/分の昇温速度で測定した。以下、同様である。

#### 【製造例 3】 (アミノオキシド基を含有する重合体の製造)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置付きの反応器に N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 50 g、メチルメタクリレート 30 g、イソブチルメタクリレート 20 g、及び無水エタノール 150 g を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を添加後、窒素雰囲気下、80℃ で 8 時間反応後、60℃ に冷却した。

#### 【0067】

次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと当モルの過酸化水素の 31% 水溶液を滴下ロートにて重合溶液に 1 時間で滴下し、更に 20 時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキシド化を行い、無水エタノールを添加しポリマー濃度を 30% に調整した。オキシド化反応の終了は、反応液のアミ

ン価測定により確認した。得られたポリマーを「P-3」とする。なお、得られたポリマーの重量平均分子量は100,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノキシド基の生成を確認した。

#### [製造例4]

上記製造例1と同様にしてN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート70g、ステアリルメタクリレート30g、及び無水エタノール150gを入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6gを添加後、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

#### 【0068】

以後、上記製造例3と同様にしてアミノキシド基含有重合体（濃度30%）を調製した。得られたポリマーを「P-4」とする。なお、得られたポリマーの重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルのN-O基の吸収によりアミノキシド基の生成を確認した。

#### (2) 毛髪化粧料の調製と評価

##### [実施例1～3、比較例1～3]

表1に示す組成の毛髪化粧料（ポンプスプレー）を常法により調製し、これらを毛髪に使用した際の整髪力（セット保持力）、毛髪の腰・張り、フレーキング、洗髪除去性を下記の方法で試験評価した。結果を表1に併せて示す。

表1から明らかなように、実施例1～3の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有し高温多湿条件下でもカールした毛髪の形状を保持することが出来、毛髪に張りのある弾力を与え、フレーキングもなく、洗髪除去性にも優れた良好な性能を有することが判った。一方、比較例1～3の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、毛髪の張りが不十分となったり、フレーキングが発生したり、洗髪除去性が不十分であるなど毛髪化粧料としては性能面で満足が行くものではなかった。

#### 【0069】

【表 1】

表 1		(％:有効成分量換算)				
	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
P-2	2.0	2.0	2.0	3.0		
P-3	1.0		2.0		3.0	
P-4		1.0				3.0
純水	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
エタノール	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果						
(1)整髪力	○	○	○	○	△	×
(2)毛髪の腰・張り	○	○	○	△	△	△
(3)フレーキング	○	○	○	○	×	×
(4)洗髪除去性	○	○	○	○	○	○
(5)セット力	○	○	○	○	○	△
(6)セット保持力	○	○	○	○	△	△

【0070】

【表 2】

表 2		(％:有効成分量換算)							
	実施例				比較例				
	4	5	6	7	8	9	10	11	
P-1	2.0	2.0			3.0				
P-2			2.0	2.0		3.0			
P-3	1.0		1.0				3.0		
P-4		1.0		1.0				3.0	
純水	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
エタノール	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	
原液	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
LPG	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
DME	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
評価結果									
(1)整髪力	○	○	○	○	○	○	△	×	
(2)毛髪の腰・張り	○	○	○	○	△	△	△	△	
(3)フレーキング	○	○	○	○	○	○	×	×	
(4)洗髪除去性	○	○	○	○	○	○	○	○	
(5)セット力	○	○	○	○	○	○	○	△	
(6)セット保持力	○	○	○	○	○	○	×	△	

P-1:製造例1で調製したブロック共重合体

P-2:製造例2で調製したブロック共重合体

P-3:製造例3で調製したアミノキシド基含有重合体

P-4:製造例4で調製したアミノキシド基含有重合体

【0071】

## [実施例 4～7、比較例 4～7]

表 2 に示す組成の毛髪化粧料（含水エアゾール、無水エアゾール）を常法により調製し、これらを実施例 1 と同様の評価を行ったところ、表 2 から明らかなように、実施例 4～7 の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有しカールした毛髪の形状を高温多湿条件下でも保持することが出来、フレーキングもなく、洗髪除去性にも優れた良好な性能を有することが判った。一方、比較例 4～7 の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、毛髪の張りが不十分となったり、フレーキングが発生したり、洗髪除去性が不十分であるなど毛髪化粧料としては性能面で満足の行くものではなかった。

## 【0072】

## &lt;試験評価方法&gt;

## (1) 整髪力（セット保持力）

23 cm、2 g の癖のない毛髪に、ディスペンサーを使用し（又はエアゾールの形態で）、毛髪用化粧料を一定量（0.7 g）塗布し、直ちに直径 1.2 cm のカーラーに巻き乾燥させる。次に、カーラーから外した毛髪を、30℃/90%RH の恒温恒湿機に吊るし、3 時間後の毛髪の伸びを測定し、下記のカールリテンションの式に代入しカール保持力（%）を求める。

## 【0073】

$$\text{カール保持力(\%)} = [(23 - L_2) / (23 - L_0)] \times 100$$

$L_2$ : 3 時間後の毛束の長さ

$L_0$ : カーラーから外した直後の毛髪の長さ

◎: カール保持力値 = 81% 以上

○: カール保持力値 = 61 以上、80% 未満

△: カール保持力値 = 40 以上、60% 未満

×: カール保持力値 = 40% 未満

## (2) 毛髪の腰・張り

上記整髪力（セット保持力）と同様に操作し得られたカールした毛髪を、23℃/50%RH の恒温恒湿の条件に放置し、カールを指で潰すときの張り、弾力性等の感触を評価する。

## 【0074】

- ： 張りがあり、良好な弾力性がある
- △： 張りがあるが、弾力性がなく脆い
- ×： 張りがなく、弾力性が少ない

## (3) フレーキング

23℃、2gの癖のない毛髪に、ディスペンサーを使用し（又はエアゾール形態で）、毛髪用化粧料を一定量（0.7g）塗布し、直ちに指で均し、平板状の毛束を作成し乾燥させる。次に、23℃／60％RHの恒温恒湿の条件に放置し、櫛通しを行い、毛髪上に存在する剥離したポリマー片の量を実体顕微鏡（20倍）で観察する。

## 【0075】

- ： ポリマー片が認められない～僅かに認められる
- △： ポリマー片が認められる
- ×： ポリマー片が多量に認められる

## (4) 洗髪除去性（フィルム溶解性）

各例で調整した溶液（噴射剤を含有する場合は、噴射剤を除いた溶液）を、ガラス板に100μmアプリケーターで塗布し乾燥する。次に、23℃／60％RHの恒温恒湿の条件に放置後、40℃温水を浸漬しガラス板上のポリマーフィルムの溶解に要する時間を測定する。

## 【0076】

- ： 1分以内に溶解する
- △： 1分～5分で溶解する
- ×： 溶解に5分以上かかる

## (5) セット力試験（毛束曲げ強度）

長さ15cmの毛髪束に、0.7gの各試料を塗布し、直ちに2cm幅に整えて乾燥し、温度23℃および相対湿度60％の恒温恒湿器に1時間放置した。その後、65mm間隔の支持台上に置いて中央を一定の速度で曲げた時の最大荷重を測定し、以下の基準で評価した。

## 【0077】

○: 最大荷重 200 g 以上で、樹脂の違和感もなく、しなやかさは良好であった。

△: 最大荷重 100 g 以上 200 g 未満で、しなやかさはあるが樹脂の違和感が残った。

×: 最大荷重 100 g 以下で、樹脂の違和感があり、しなやかさは不良であった。

#### 【0078】

##### (6) [セット保持力試験 (毛束曲げ試験)]

上記セット力試験終了後、毛束を破壊した後の最大荷重を以下の基準で評価した。

○: 最大荷重は 15 g 以上であった。

△: 最大荷重は 10 g 以上 15 g 未満であった。

×: 最大荷重は 10 g 未満であった。

#### 【0079】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、アミノオキシド基含有重合体を用いた従来の毛髪化粧料重合体組成物の問題点を解決し、優れた整髪性とともにより良好なセット保持力を有し、違和感のない自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物および毛髪化粧料（ヘアースプレー、ヘアムース、ヘアセットローション、ヘアジェル等の各種の毛髪化粧料）が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた整髪性ととともに良好なセット保持力及び自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 数平均分子量  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、且つ少なくとも 2 つのガラス転移点又は融点を有するブロック共重合体、及び (b) 重量平均分子量 5,000 ~ 1,000,000 のアミノキシド基含有重合体を、その両者の重合比率 ((a) / (b)) として 1 / 10 ~ 10 / 1 の割合で含有してなる毛髪化粧料用重合体組成物。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 1 1 3 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号  
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号  
氏 名 三菱化学株式会社